

PAT-NO: JP360250567A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60250567 A

TITLE: ENCLOSED TYPE NICKEL-ZINC STORAGE BATTERY

PUBN-DATE: December 11, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJII, KENKICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

YUASA BATTERY CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59107148

APPL-DATE: May 25, 1984

INT-CL (IPC): H01M010/28, H01M010/52

US-CL-CURRENT: 429/223

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the output characteristic and cycle life by providing a water repellent layer on the surface of a negative-electrode plate not facing a positive electrode and providing a water-repellent nonwoven fabric layer on this surface.

CONSTITUTION: A water-repellent layer 6 is provided by continuously and uniformly spraying a predetermined quantity of a solution dispersed with polyethylene tetrafluoride resin on one surface of a zinc electrode 5 and drying it, or pressing only one surface of a porous thin film made of polyethylene tetrafluoride resin to the current collector of a zinc electrode sheet. A nonwoven fabric made of polyethylene tetrafluoride or a polypropylene

nonwoven fabric, etc. having gas permeability particularly in the face direction and being water-repellent, porous, alkali-resistant, and acid-resistant, for example, is used for a water- repellent nonwoven fabric layer 7. Accordingly, the oxygen gas absorption efficiency at the negative-electrode plate is improved, and an enclosed type storage battery having the high performance and long life can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-250567

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 10/28
10/52

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

8424-5H
8424-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 密閉形ニッケル・亜鉛蓄電池

⑯ 特 願 昭59-107148

⑰ 出 願 昭59(1984)5月25日

⑱ 発 明 者 藤 井 健 吉 高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

⑲ 出 願 人 湯 浅 電 池 株 式 会 社 高槻市城西町6番6号

明 細 書

1. 発明の名称

密閉形ニッケル・亜鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

(1) 1 単位極群が正極板1枚、負極板1枚又は2枚からなり負極板の正極に対向しない側の面に撥水層を設け、かつ該面に接する撥水性不織布層を設けた構成であり、該極群を単一又は複数個並列としたことを特徴とする密閉形ニッケル・亜鉛蓄電池。

(2) 撥水性不織布層は一部又は全面において負極板より外に出ている特許請求の範囲第1項記載の密閉形ニッケル・亜鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は可搬用或は電気自動車用の電源として用いられる密閉形ニッケル・亜鉛蓄電池に関するものである。

従来例の構成とその問題点

ニッケル・亜鉛蓄電池は高エネルギー密度、

高出力特性を有している。

しかしながらZnの溶解度が高いために、充電時Znのデンドライトが成長し、セパレータの貫通ショートを引き起こし、或は形状変化のために利用率の低下を招き、これらによりサイクル寿命が低下していた。

従来このデンドライト防止に対して、セパレータの改良、亜鉛析出防止剤、充電方式等種々の改良が提案されているが、実用に供するまでには至っていない。

これまでの密閉形ニッケル・亜鉛蓄電池の多くは、ニッケルカドミウム蓄電池と同様ポリアミド系或はポリオレフィン系の不織布が用いられている。これは、充電末期に正極から発生する酸素ガスを容易に負極表面に導き、充電により生じた金属亜鉛を $Zn(OH)_2$ にすることで未充電状態を保つためである。このようにすることにより、過充電に対して水素ガス発生を防ぐことができ、密閉化を可能としたものである。しかしながら、不織布だけで

は放電中或は放置中に生じる亜鉛酸イオンが容易に正極板近傍へ移行する。このため充電中の電流分布の不均一等により亜鉛デンドライトの成長へと進み、数十サイクルでショートを起こしていた。

又セパレータとしてセロハンを数枚重ね合せたものもあるが、この場合にはガス吸収を亜鉛極表面に期待せず、ガス吸収のための第3電極を併用する方法が提案されている。しかしながらこの方法においては、第3電極を必要とすること、及び第3電極分だけ容量効率及び重量効率が悪くなる欠点があった。

又一般に密閉形電池では電解液量を極力規制するため、ニッケル・亜鉛電池の特徴である高出力特性が、そこなわれたり形状変化が大きくなるためサイクル寿命が短くなる欠点を有している。

発明の目的

本発明は密閉形ニッケル・亜鉛電池における出力特性及びサイクル寿命の改良を目的

としたものである。

発明の構成

すなわち、本発明は上記の目的を達成するため、負極板の正極に対向しない側の面に撥水層を設けかつその面に撥水性不織布層を設けるものである。これによつて、充電末期にニッケル極より発生する酸素ガスを効率よく負極板へ導きガス吸収させる。このようにより有効な充電リザーブを常に残すことで、Znのデンドライト成長を防ぎ、形状変化を少くした密閉形電池である。

互いに対向する正極、負極面に保液紙を配し、保液紙と保液紙との間にデンドライト成長によるショート防止用のセパレータを用いる。この時負極の正極に対向しない側の面に撥水層を設け、かつその面に撥水性不織布層を設けることにより、充電末期の酸素ガスを負極亜鉛板の充放電反応に直接関与しない背面全面に導びき効率良く酸素ガスを吸収させる。これにより充放電反応とガス吸収反応と

を亜鉛極板の片面ずつで行わせるので、高出力特性を損うことなしに酸素ガス吸収効率が改善できる。

実施例の説明

以下本発明の詳細につき、実施例により説明する。

本発明の電池は、焼結式又はシート式正極板、シート式負極板よりなる公称容量3Ahの密閉形ニッケル亜鉛電池であり、正極板1枚、負極板2枚から成る極群を2群並列としたものである。

第1図は本発明による電池の水平断面図である。

1は、ニッケルシンター極板或いはニッケルシート式極板から成る正極板、2は、正極板又は負極板に接した保液紙で、セルロース系或はポリアミド系、ポリオレフィン系の不織布から成る。3はセパレータとしての微孔ポリプロピレン膜、或はグラフトポリエチレン膜、或はセロハンであり、各々1〜3層又

は組合わせたものであつて、正極及び正極側保液紙を包み込んだものである。4は電槽である。5は亜鉛極で亜鉛粉末及び酸化亜鉛粉末をポリ四弗化エチレン樹脂と混ぜ、ロール掛けによりシート状となし、銅又は銀集電体に圧着したものであり、6は本発明に係わる撥水層である。撥水層は、上記亜鉛極の片面にポリ四弗化エチレン樹脂を分散させた溶液を連続的に所定量を均一に散布し、乾燥させるか、又はポリ四弗化エチレン樹脂で作った微孔性薄膜を亜鉛極シートの集電体への圧着時、同時に片面のみ圧着することによつて設ける。

7は本発明に係わる撥水性不織布層であり、例えばポリ四弗化エチレンから成る不織布、或はポリプロピレン不織布等で、特に面方向のガス透過性のある撥水性多孔質でかつ耐アルカリ性、耐酸化性を有するものである。

電解液は比重1.30〜1.40の水酸化カリウムを主体とする水溶液で正極、負極、セパレ

ータ及び保液紙の全空隙の8.0~9.5%を満たす液量注入する。

本発明による電池Aと亜鉛極の撥水層及び撥水性不織布層のいずれをも設けていない従来電池Bとの性能を比較し、充電量と電池電圧との関係を調べた。第2図にその結果を示す。充電電流は0.10Aである。

本発明電池Aの充電電圧は、充電量百数十パーセントで最大1.9Vとなり、その後少しずつ低下している。これに対して、従来電池Bでは充電量⁴100%付近まで進行した後、水素発生電位に達する。これは初期亜鉛極に与えられた充電リザーブが、過充電時酸素ガス吸収率が低いと、どんどん減少しついに水素発生になるためである。

このように一旦水素ガス発生領域に達すると、亜鉛のデンドライト成長がどんどん進行し、デンドライトに強いセパレータを使用しているにも貫通ショートを起こす。

第3図に100放電における放電初期電池

電圧特性の比較を示した。本発明電池Aは、従来電池Bに比べて約0.1V放電電圧が高い。

これはZn極板に撥水層及び撥水性不織布層が密着しているため、この部分の電解液が正極との対向面へ押しやられ、放電に関与する部分における電解液量が増えるためによると考えられる。

次に放電深度を公称容量の50%とし、充電量は放電量の110%とした場合の、充放電サイクル特性とガス吸収効率及び放電容量との関係を、第4図に示した。本発明電池Aでは酸素ガス吸収効率が初期より100%であり、それに応じて放電容量の劣化も少く500~後でも初期容量の90%である。これに対して従来電池Bのガス吸収は、初期では約60%であり最終では約90%と上昇するものの、その時点における電池容量は約50%まで低下し、その後短絡に至っている。

上記の如く本発明電池Aは非常に優れていることが分る。

本発明の撥水性不織布層を負極板よりはみ出るようにすることにより、酸素ガスがより効率的に内部へ導かれる電池とすることができ。

又正極板1枚、負極板2枚から成る前述の構成を単位極群とし、この極群を並列に組合わせることで全ての負極板は、充放電反応面及びガス吸収面の双方を兼ね備えることができる。

このために充放電による形状変化が少く、サイクル寿命の改善された高容量形電池となる。

尚、極群を並列にする場合に、極群と極群の間に2枚の撥水性不織布層が存在するので一方を無くして1枚としてもよい。

発明の効果

上述した如く、本発明は負極板の正極に対向しない側の面に撥水層を設け、かつその面に撥水性不織布層を接して設けることにより、負極板における酸素ガス吸収効率を高め、高

性能で長寿命の密閉形蓄電池としたものであり、その工業的価値は大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例電池の水平断面図、第2図は充電量と電池電圧との関係を示す図、第3図は放電時間と電池電圧の関係を示す図、第4図は充放電サイクル数と放電容量及びガス吸収効率との関係を示す図である。

- | | |
|-------------|---------|
| 1...ニッケル正極板 | 2...保液紙 |
| 3...セパレータ | 4...電槽 |
| 5...亜鉛負極板 | 6...撥水層 |
| 7...撥水性不織布層 | |

出願人 湯浅電池株式会社

